

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

**0 102 892****A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21)

Numéro de dépôt: 83401671.9

(51)

Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 22 B 34/32****C 22 B 1/24, C 22 B 1/244****C 22 B 1/245, C 22 B 5/04**

(22)

Date de dépôt: 17.08.83

(30)

Priorité: 20.08.82 FR 8214386

(43)

Date de publication de la demande:  
14.03.84 Bulletin 84/11

(84)

Etats contractants désignés:

AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71)

Demandeur: **C. Delachaux****119, Avenue Louis-Roche****F-92231 Gennevilliers(FR)**

(72)

Inventeur: **Boulier, Laurent Lucien****22, avenue Maurice****F-93220 Gagny(FR)**

(74)

Mandataire: **Martin, Jean-Jacques et al,****Cabinet REGIMBEAU 26, Avenue Kléber****F-75116 Paris(FR)**

(54)

**Procédé de fabrication de métaux ou d'alliages de pureté élevée.**

(57)

La présente invention concerne un procédé de fabrication de métaux ou d'alliages métalliques de pureté élevée.

Ce procédé comprend les étapes consistant à :

- (a) élaborer un métal ou un alliage métallique dont les inclusions non métalliques sont préférentiellement des oxydes du métal de base facilement réductibles,
- (b) broyer le métal ou l'alliage métallique ainsi obtenu et agglomérer le métal ou l'alliage métallique broyé avec un agglomérant et un agent réducteur pour former des boulets, et
- (c) soumettre les boulets à un traitement réducteur sous vide dans des conditions réglées de pression et de température pour que l'agent réducteur réagisse sur les inclusions non-métalliques et qu'il n'y ait pas de sublimation substantielle du métal ou des métaux de l'alliage, le cas échéant.

Application notamment à la fabrication de chrome de pureté élevée.

EP 0 102 892 A1

PROCEDE DE FABRICATION DE METAUX OU D'ALLIAGES DE  
PURETEE ELEVEE -

La présente invention concerne un procédé de fabrication de métaux ou d'alliages métalliques de pureté élevée, en particulier de chrome métallique.

Les industries modernes exigent de plus en plus de métaux et d'alliages métalliques de pureté élevée pour la fabrication de pièces mécaniques.

C'est le cas notamment des parties nobles des turbo-moteurs aéronautiques qui requièrent des alliages super-réfractaires, appelés "super-alliages" de très haute qualité, car il s'agit des pièces les plus fortement sollicitées, tant au point de vue thermique que mécanique. De telles pièces comprennent des ailettes fixes et mobiles de turbines, des disques de turbines, des chambres de combustion, des tuyères, etc.

Afin d'obtenir des caractéristiques satisfaisantes, les super-alliages concernés exigent des élaborations extrêmement soignées et sophistiquées à partir de matières premières de très haute qualité, tant en pureté chimique qu'en régularité. C'est en particulier le cas pour le chrome métallique pur qui est utilisé comme élément d'alliage apportant aux super-alliages la résistance à l'oxydation à chaud.

Il existe à l'heure actuelle deux techniques d'élaboration du chrome métallique pur, à savoir la technique électrolytique et la technique alumino-thermique.

La technique électrolytique permet d'obtenir un chrome métallique de très bonne pureté chimique qui contient cependant trop de gaz très nocifs pour les super-alliages, en particulier de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote.

Pour améliorer la qualité du chrome métallique obtenu par électrolyse, on procède ensuite à un dégazage réducteur sous vide, si bien que la teneur en

oxygène du chrome tombe de 2000 à 5000 ppm pour le produit brut d'électrolyse à 300 - 500 ppm pour le chrome métallique obtenu après traitement. Ce traitement permet également d'abaisser sensiblement les teneurs en hydrogène et en azote ainsi que les teneurs en certains métaux volatils comme le plomb ou en certains métalloïdes comme le soufre.

C'est généralement ce chrome électrolytique dégazé sous vide qui, en raison de sa pureté élevée et de sa faible teneur en oxygène, est préféré pour la production des pièces nobles de turbomachines aéronautiques.

La technique aluminothermique consiste à réduire à très haute température, à savoir à plus de 2000°C, de l'oxyde de chrome chimiquement pur (99,5 à 99,7 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) par de l'aluminium en poudre. Même si par un choix convenable des matières premières utilisées et par une technologie de réaction évoluée et très soignée on parvient à obtenir des puretés chimiques très satisfaisantes dans l'ensemble et dans certains cas meilleures que par électrolyse, l'élaboration ignée utilisée conduit inévitablement à la présence dans le chrome métallique pur obtenu, revenu à la température ambiante, d'inclusions non métalliques oxydées d'alumine et d'oxyde de chrome. La teneur en oxygène qui en est la conséquence et qui varie en fonction inverse de la teneur en réducteur résiduel dans le chrome métallique, en l'occurrence la teneur en aluminium, est alors prohibitive pour les usages aéronautiques les plus nobles qui par ailleurs ne peuvent tolérer que des teneurs en aluminium résiduel très basses.

Le procédé de l'invention permet de fabriquer différents métaux, notamment du chrome, et différents alliages avec une pureté élevée.

Le procédé de l'invention est fondé essentiellement sur une élaboration primaire d'un métal ou d'un alliage métallique contenant préférentiellement des inclusions non métalliques oxydées du métal de base, facilement réductibles, qui est ensuite broyé et aggloméré avant d'être soumis à un traitement réducteur sous vide.

L'élaboration primaire du métal ou de l'alliage métallique est de préférence obtenue par une réaction aluminothermique déséquilibrée permettant d'abaisser au minimum la teneur en inclusions alumineuses difficilement réductibles, mais cette élaboration peut être également obtenue par d'autres techniques, par exemple par silicothermie, par réduction au four électrique, etc., à condition que les caractéristiques des inclusions non métalliques permettent de reproduire les étapes ultérieures de broyage et de traitement réducteur sous vide.

Selon la caractéristique essentielle du procédé de l'invention, celui-ci comporte les étapes qui consistent à :

a) élaborer un métal ou un alliage métallique dont les inclusions non métalliques sont préférentiellement des oxydes du métal de base facilement réductibles,

b) broyer le métal ou l'alliage métallique ainsi obtenu et agglomérer le métal ou l'alliage métallique broyé avec un agglomérant et un agent réducteur pour former des boulets, et

c) soumettre les boulets à un traitement réducteur sous vide dans des conditions réglées de pression et de température pour que l'agent réducteur réagisse sur les inclusions non métalliques réductibles et qu'il n'y ait pas de sublimation substantielle du métal ou des métaux d'alliage, le cas échéant.

Comme indiqué précédemment, les métaux ou les alliages métalliques pouvant être obtenus avec une pureté élevée grâce au procédé de l'invention

sont ceux susceptibles de comprendre des inclusions non métalliques réductibles pouvant être pratiquement éliminées à l'issue des étapes de broyage et de réduction sous vide, tels que les propres oxydes du métal de base.

5            Parmi les métaux pouvant être fabriqués avec le procédé de l'invention, on peut citer notamment le chrome, le titane, le vanadium, le molybdène, le manganèse, le niobium et le tungstène. De même, les alliages envisagés dans le cadre de l'invention  
10           sont des alliages comprenant l'un au moins des métaux précédents, et/ou le bore, ces alliages comprenant aussi les ferro-alliages en général.

            Conformément au mode de réalisation préféré de l'invention, l'étape a) comprend une réaction  
15           aluminothermique entre au moins un oxyde métallique et de l'aluminium divisé, la réaction étant déséquilibrée par un défaut en aluminium par rapport à la quantité usuelle, pour produire un métal ou un alliage métallique contenant des inclusions non métalliques réductibles cons-  
20           tituées principalement par des inclusions de l'oxyde métallique de base, l'apparition d'inclusions d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  étant réduite au minimum.

            Ce défaut en aluminium qui peut représenter  
25           de 0,5 à 8 %, de préférence de 2 à 5 %, en poids de la quantité usuelle est indispensable pour abaisser au minimum les inclusions d'alumine qui sont les plus difficilement réductibles.

            Cette réaction aluminothermique déséquilibrée  
30           par un défaut volontaire et important d'aluminium par rapport à la quantité usuelle va tout à fait à l'encontre des procédés aluminothermiques habituels où l'on utilise toujours des quantités d'aluminium plus élevées et plus proches de la stoechiométrie de la réaction, de manière

à obtenir le rendement maximal, pour lequel on obtient un produit dont les inclusions non métalliques sont constituées en majeure partie par des inclusions d'alumine difficilement réductibles.

5 Comme indiqué précédemment, le métal préféré pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention est le chrome.

10 Le chrome métallique sera avantageusement préparé par une réaction aluminothermique déséquilibrée, du type indiqué précédemment, entre de l'oxyde de chrome éventuellement un additif tel que du bichromate de potassium, et de l'aluminium divisé. L'utilisation d'additifs de ce genre est bien connue dans le domaine de l'aluminothermie pour apporter de l'oxygène  
15 supplémentaire et réchauffer la réaction aluminothermique.

L'étape (b) de broyage est avantageusement effectuée au moyen d'un broyeur à choc , par exemple d'un broyeur à marteaux.

20 Dans le mode de réalisation préféré de l'invention, le broyage du métal ou de l'alliage métallique est un broyage dit "épurant". qui permet de produire un certain débit d'air de balayage pour entraîner en partie les inclusions non métalliques libérées lors du broyage. Cette épuration  
25 associée au broyage n'est pas obligatoire, mais bien entendu préférée, car elle permet une première séparation physique des inclusions non métalliques avant le traitement réducteur de l'étape (c). Il faut cependant noter que les inclusions non métalliques

libérées lors du broyage épurant semblent être préférentiellement les inclusions d'oxyde de métal de base, par exemple les inclusions de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans le cas de la fabrication de chrome métallique.

5 Le broyage épurant est avantageusement complété par l'élimination par tamisage ou toute autre séparation sélective des particules les plus fines du produit broyé où se retrouvent concentrées la quasi totalité des inclusions non métalliques libérées par le broyage.

10 Le produit broyé ainsi obtenu, dont une partie des inclusions non métalliques aura été éliminée, est ensuite aggloméré avec un agglomérant et un agent réducteur pour former des boulets. L'agglomérant sera avantageusement constitué par un composé organique  
15 ou un mélange de composés organiques susceptibles de laisser, lors du chauffage de l'étape (c), un squelette carboné venant compléter l'action réductrice de l'agent réducteur. Ainsi, l'agglomérant pourra être constitué par un mélange de bakélite et de furfuraldéhyde  
20 et l'agent réducteur sera avantageusement constitué par du noir de carbone.

Lors de l'étape (b), les boulets sont mis en forme dans une presse à compacter classique puis  
25 étuvés à température réglée, par exemple entre 200 et 230°C pour éviter toute oxydation du métal ou des métaux constituant les boulets, tout en obtenant une cohésion satisfaisante.

Conformément au mode de réalisation préféré de l'invention, le traitement réducteur est effectué dans un four à vide et est complété éventuellement par  
30 un balayage au moyen d'un gaz non oxydant ou réducteur non soluble dans le métal ou l'alliage.

Le produit métallique obtenu après traitement réducteur sous vide est refroidi en atmosphère neutre et peut être ensuite être utilisé dans la fabrication de pièces métalliques.

5 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention résulteront de la description détaillée qui suit et qui se réfère à la fabrication de chrome métallique de pureté élevée par une réaction aluminothermique déséquilibrée. Cette description ne constitue qu'un  
10 exemple non limitatif et ne saurait en aucun cas limiter la portée de l'invention.

E tape a

On introduit dans un creuset aluminothermique, garni d'une matière réfractaire, de l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )  
15 du bichromate de potassium ( $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ ) et de l'aluminium divisé. L'oxyde de chrome et le bichromate de potassium sont avantageusement des produits du commerce ayant une granulométrie comprise entre 0 et 15  $\mu$ , tandis que l'aluminium divisé est constitué par des grains inférieurs  
20 à 1 mm.

L'oxyde de chrome et le bichromate de potassium sont présents dans les proportions de la réaction aluminothermique classique, tandis que l'aluminium est présent avec un défaut par rapport à la proportion de la réaction aluminothermique classique. Comme indiqué plus  
30 haut, ce défaut d'aluminium peut représenter de 0,5 à 8 %, de préférence de 2 à 5 % en poids de la quantité usuelle.

Les trois constituants sont mélangés soigneusement puis la réaction est initiée dans le creuset de façon appropriée. La température de la réaction atteint rapidement une valeur d'environ 2200°C, et à l'issue de la réaction, on recueille le métal au fond du creuset, et un laitier surnageant.

L'analyse du chrome métallique obtenu montre qu'en choisissant délibérément de rester en deça des proportions usuelles, avec pour conséquence de ne pas atteindre le rendement extractif optimal, la teneur en aluminium résiduel dans le chrome métallique descend à des niveaux très bas inférieurs à 0,01 % (100 ppm). Cette analyse montre également que la teneur en inclusions non métalliques monte très vite pour atteindre des taux élevés de 0,40 à 0,80 %, voire même plus, mais que ces inclusions non métalliques sont en quasi-totalité composées d'oxyde de chrome non réduit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) avec très peu d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Cette manière de procéder contraste nettement avec la manière classique où l'on recherche toujours, pour des raisons économiques, le rendement maximal en utilisant des quantités d'aluminium plus élevées, tout en restant compatible avec la teneur en aluminium résiduel maximum admissible. Ainsi, si l'on conduit une réaction aluminothermique classique entre de l'oxyde de chrome et de l'aluminium en quantité habituelle, on obtient pour une teneur en aluminium résiduel dans le chrome métallique de 0,1 % maximum (teneur maximum usuellement admise pour les usages aéronautiques) des teneurs en inclusions de 1500 à 2500 ppm en quasi-totalité ou tout au moins en majeure partie, sous forme d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Sans vouloir limiter l'invention à une théorie particulière, on peut cependant tenter d'expliquer le mécanisme du phénomène observé. Contrairement à

une opinion admise auparavant, les inclusions

non métalliques d'alumine  $Al_2O_3$  présentes dans le chrome métallique pur solidifié normal, ne sont pas constituées par du laitier de réaction (corindon de chrome, c'est-à-dire laitier alumineux de la réduction par l'aluminium) mal décanté et s'étant trouvé piégé lors du passage du métal de l'état liquide à l'état solide. Il s'agit au contraire d'une alumine secondaire formée soit au moment de la solidification, soit même dans le métal à l'état solide peu en dessous de la température du solidus, donc à une température encore très élevée où les phénomènes de diffusion et la réactivité des composants est encore très grande. Cette alumine secondaire serait en fait issue de la réaction, les conditions d'équilibre s'étant déplacées avec la baisse de la température où l'état étant par nature hors d'équilibre, entre de l'oxyde de chrome ou de l'oxygène dissous dans le chrome métal et l'aluminium résiduel excédentaire lui aussi présent dans le chrome métal.

Ainsi, dans les réactions aluminothermiques classiques, où les quantités d'aluminium sont plus importantes et se rapprochent de la quantité stoechiométrique de la réaction, l'aluminium résiduel est en quantité suffisamment importante pour pouvoir réduire la totalité de l'oxyde de chrome ou de l'oxygène dissous et il en reste même un excès non utilisé dans le chrome. Les inclusions non métalliques qui restent emprisonnées dans le métal solide sont alors en quasi totalité formées d'alumine  $Al_2O_3$ .

Si au contraire on opère, conformément au procédé de l'invention, avec un défaut en aluminium par rapport à la quantité usuelle précédente, l'aluminium résiduel présent est en quantité insuffisante pour pouvoir réduire la totalité de l'oxyde de chrome ou de l'oxygène dissous. Tout ou presque tout l'aluminium

présent est oxydé par l'oxygène présent (équilibre de phases en refroidissement lent) et l'excès d'oxyde de chrome ou d'oxygène dissous non réduit précipite sous forme d'inclusions non métalliques  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Il y a  
5 alors d'autant moins d'inclusions alumineuses  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d'autant plus de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que la réduction a été conduite avec un défaut d'aluminium de plus en plus marqué (réaction déséquilibrée par défaut).

La réaction aluminothermique déséquilibrée  
10 de l'étape a) donne bien évidemment un rendement un peu moins bon que dans les procédés aluminothermiques classiques.

Avec le procédé de l'invention, le chrome élémentaire se trouve néanmoins réduit et le produit  
15 final obtenu est un chrome métallique de pureté élevée, identique au chrome métallique aluminothermique normal de bonne qualité, sauf qu'il contient une très forte teneur en oxygène (2000 à 3000 ppm ou davantage), mais sous forme quasi exclusive d'inclusions non métal-  
20 liques  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,40 à 0,80 % ou davantage) avec présence de très peu d'inclusions alumineuses  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100 à 400 ppm correspondant à 50 à 200 ppm d'oxygène lié à de l'aluminium).

On obtient par conséquent un chrome métallique  
25 avec des inclusions non métalliques constituées principalement par des inclusions de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  faciles à éliminer et secondairement par des inclusions d'alumine, plus difficiles à éliminer, mais en faible quantité.

#### Etape b

30 Le chrome métallique provenant de l'étape a) est broyé dans un broyeur à choc constitué avantageusement par un broyeur à haute énergie du type à marteaux

(marteaux mobiles/contre marteaux fixes) jusqu'à obtention d'une poudre fine passant entièrement à travers un tamis de 200  $\mu$  d'ouverture de maille. La haute énergie d'impact du broyeur provoque l'éclatement des grains qui libère, au moins en bonne partie, les inclusions non métalliques  $Al_2O_3$  et  $Cr_2O_3$  contenues dans le métal, les inclusions  $Cr_2O_3$  semblant préférentiellement libérées.

Dans le présent exemple, le broyage est un broyage épurant qui produit une ventilation, c'est-à-dire un certain débit d'air de balayage. Cette ventilation peut être produite directement par le broyeur lui-même ou indirectement par un dispositif annexe, tel une soufflerie. Cet air de balayage permet de ventiler le produit en cours de broyage ce qui d'une part évite l'échauffement du produit, et donc éventuellement son oxydation et sa nitruration par l'air ambiant, et d'autre part entraîne les fractions les plus fines et les plus légères dans le courant d'air de balayage, c'est-à-dire de préférence les inclusions non métalliques libérées, dont la densité est moindre.

Le débit d'air peut être réglé volontairement pour accentuer, si on le désire, l'effet épurateur. De même, cet effet épurateur peut être complété par l'élimination par tamisage ou tout autre séparation sélective des particules les plus fines du produit broyé où se retrouvent concentrées la quasi totalité des inclusions non métalliques libérées par le broyage.

La poudre de chrome épurée ainsi obtenue est ensuite mélangée intimement avec un réducteur et un agglomérant. Ce dernier est avantageusement constitué par un mélange de bakélite et de furfuraldéhyde. Le furfuraldéhyde a pour but de faciliter l'agglomération

à froid, la bakélite dissoute dans le furfuraldéhyde formant colle à froid, ainsi que la polymérisation ultérieure de la bakélite à chaud. Bien entendu, on peut utiliser d'autres agglomérants thermodurcissables et d'autres solvants.

Le réducteur, quant à lui, est avantageusement constitué par du noir de carbone venant en complément du carbone de la bakélite. Les quantités respectives de ces produits sont variables mais sont globalement ajustées, avec un léger excès, à la teneur résiduelle en oxygène du produit broyé. A titre d'exemple, le mélange réducteur/agglomérant peut être constitué de 0,1 % de bakélite, 0,3 % de furfuraldéhyde et de 0,05 à 0,2 % de noir de carbone, ces pourcentages étant rapportés au poids du produit broyé.

Le mélange obtenu est mis en forme de boulets ou de pastilles au moyen d'une presse à compacter classique, telle qu'une presse à bouleter à roues tangentes ou une presse à pastiller. Après agglomération, le mélange est étuvé à la température adéquate (200 à 230°C environ) pour éliminer le furfuraldéhyde volatil et polymériser la bakélite qui forme liant et donne de la tenue aux boulets ou aux pastilles.

Il faut cependant remarquer que la température d'étuvage doit être limitée au minimum nécessaire afin d'éviter toute oxydation du produit.

#### Etape c

Les boulets ou pastilles obtenus à l'étape précédente sont alors soumis à un traitement réducteur sous vide à 1100°-1400°C sous vide poussé de l'ordre de  $10^{-4}$  mm de mercure.

Au début du cycle de chauffage sous vide, la bakélite se décompose vers 600° C en laissant un squelette carboné qui s'ajoute au noir de carbone introduit comme réducteur dans le mélange. Une fois  
5 arrivé à la température de traitement, ce carbone réagit sur l'oxygène du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  restant dans le produit mais pratiquement pas sur l'oxygène de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  car pour réduire l'alumine il faudrait opérer à une température plus élevée et atteindre des vides plus  
10 poussés.

A cet égard, il convient de noter que, déjà à des températures de 1200 à 1300° C sous des vides de  $10^{-4}$  mm de mercure, le chrome se sublime et une partie non négligeable se vaporise. Ceci explique qu'il n'est  
15 économiquement pas possible de pousser plus loin la réduction de l'alumine résiduelle et justifie l'élaboration "déséquilibrée" de l'étape a) afin de limiter l'alumine résiduelle à son plus strict minimum.

On ramène le vide dans le four de traitement  
20 à  $10^{-1}$  mm de mercure par balayage contrôlé par un gaz non oxydant ou réducteur, tel que l'hydrogène, qui a pour particularité de n'être pratiquement pas soluble dans le chrome solide.

Du fait des vides relativement faibles et  
25 des températures relativement basses imposées par la sublimation du chrome, le traitement peut demander plusieurs heures pour atteindre une réaction quasiment complète.

Une fois la réaction terminée et après refroidissement en atmosphère neutre, on obtient un produit contenant  
30 au plus 300 à 400 ppm d'oxygène total sous forme de 200 à 300 ppm d'alumine environ contenant 100 à 150 ppm

0102892

d'oxygène et environ 500 ppm au maximum d'oxyde de chrome non réduit contenant environ 150 ppm d'oxygène. Il s'agit par conséquent d'un chrome de pureté élevée qui permet d'élaborer des super-  
5 alliages utilisables en particulier dans la fabrication des parties nobles des turbo-moteurs aéronautiques.

Il faut observer que l'utilisation d'un produit de départ classique sans déséquilibre au niveau de l'étape a) conduirait obligatoirement, dans la  
10 mesure où l'on désire abaisser la teneur en oxygène au niveau requis de 300 ppm environ, à un traitement permettant la réduction d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par le carbone qui, outre les inconvénients précédents, amènerait une remontée de la teneur en aluminium résiduel du produit  
15 fini à des niveaux non acceptables par les utilisateurs élaborant les super-alliages.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée au mode de réalisation préféré décrit ci-dessus et on peut envisager d'autres variantes de réalisation sans  
20 sortir du cadre de l'invention. Ainsi, l'étape a) peut être conduite autrement que par aluminothermie, par exemple par silicothermie ou bien par réduction au four électrique, pour obtenir un métal ou alliage comprenant des inclusions non métalliques oxydées du métal de base.

Pour la silicothermie on peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, la fabrication de ferro-chrome ou de chrome métal par réduction avec du silicium métal ou du silico-chrome, ainsi que la fabrication de ferro-tungstène ou de ferro-molybdène par réduction avec un  
25 ferro-silicium à haute teneur ou du silicium métal.

Pour la réduction au four électrique, on peut citer, à titre d'exemple non limitatif, la fabrication de ferro-vanadium au four électrique, suivie d'une aluminothermie.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un métal ou d'un alliage métallique de pureté élevée, caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes consistant à :

5 (a) élaborer un métal ou un alliage métallique dont les inclusions non métalliques sont préférentiellement des oxydes du métal de base facilement réductibles,

(b) broyer le métal ou l'alliage métallique ainsi obtenu et agglomérer le métal ou l'alliage métallique broyé avec un agglomérant et un agent réducteur  
10 pour former des boulets, et

(c) soumettre les boulets à un traitement réducteur sous vide dans des conditions réglées de pression et de température pour que l'agent réducteur réagisse sur les inclusions non-métalliques et qu'il n'y  
15 ait pas de sublimation substantielle du métal ou des métaux de l'alliage, le cas échéant.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le métal est choisi parmi le chrome, le titane, le vanadium, le molybdène, le  
20 manganèse, le niobium et le tungstène et que l'alliage comprend l'un au moins des métaux précédents et/ou le bore, l'alliage comprenant aussi les ferro-alliages en général.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'étape (a) comprend une  
25 réaction aluminothermique entre au moins un oxyde métallique et de l'aluminium divisé, la réaction étant déséquilibrée par un défaut en aluminium par rapport à la quantité usuelle, pour produire un métal ou un alliage métallique contenant des inclusions non  
30 métalliques réductibles constituées principalement par des inclusions de l'oxyde métallique de base, l'apparition d'inclusions d'alumine  $Al_2O_3$  étant réduite au minimum.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le défaut en aluminium

représente de 0,5 à 8 %, de préférence de 2 à 5 %, en poids de la quantité usuelle.

5 Procédé selon l'une des revendication 3 et 4, pour la préparation de chrome métallique de pureté élevée, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction aluminothermique entre de l'oxyde de chrome et éventuellement un additif, tel que du bichromate de potassium, et de l'aluminium divisé.

10 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le broyage du métal ou de l'alliage métallique est effectué dans un broyeur à choc, par exemple dans un broyeur à marteaux.

15 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le broyage du métal ou de l'alliage métallique est un broyage épurant produisant un certain débit d'air de balayage pour entraîner en partie les inclusions non-métalliques libérées lors du broyage.

20 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le broyage épurant est suivi par une séparation sélective des inclusions non métalliques libérées.

25 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'agglomérant est un mélange bakélite-furfuraldéhyde.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que l'agent réducteur est du noir de carbone.

30 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que les boulets sont mis en forme dans une presse à compacter puis étuvés à température réglée pour éviter toute oxydation du métal ou des métaux constituant les boulets, tout en obtenant une cohésion satisfaisante.

35 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que la température d'étuvage est comprise entre 200 et 230°C.

5 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que l'on réalise le traitement réducteur dans un four à vide et que l'on utilise un balayage au moyen d'un gaz non-oxydant ou réducteur non soluble dans le métal ou l'alliage.

10 14. Procédé selon la revendication 13, pour la fabrication de chrome métallique de pureté élevée, caractérisé par le fait que l'on soumet des boulets de chrome contenant de l'oxyde de chrome et de l'alumine à un traitement réducteur à une température de 1100 à 1400°C et sous un vide poussé et que, en cours de traitement, on ramène la pression à un niveau de vide plus faible par balayage avec un gaz non-oxydant ou réducteur, tel que l'hydrogène.

15 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que le produit métallique obtenu après traitement réducteur sous vide est refroidi en atmosphère neutre.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0102892

Numéro de la demande

EP 83 40 1671

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |   |   |  |
|---|---|---|--|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes   | Revendication concernée   | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)                                      |
| X   | FR-A-1 019 752 (ELECTRIC FURNACE PRODUCTS)<br><br>* Page 2, colonne de gauche, ligne 49 - colonne de droite, ligne 20; page 3, colonne de gauche, ligne 38 - colonne de droite, ligne 1 * | 1, 10,<br>11, 13,<br>15   | C 22 B 34/32<br>C 22 B 1/24<br>C 22 B 1/244<br>C 22 B 1/245<br>C 22 B 5/04 |
| X   | US-A-4 148 628 (TAKUMI FUKUNISHI et al.)<br><br>* Colonne 3, lignes 21-28, 41-68; colonne 4, lignes 40-47; colonne 8, lignes 9-27 *   | 1, 10,<br>11, 13,<br>14   |  |
|   |   |   | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)                                |
|   |   |   | C 22 B<br>C 22 C   |
| Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications   |   |   |  |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE   |   | Date d'achèvement de la recherche<br>06-10-1983   | Examineur<br>VAN BELLINGEN I.  |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES   |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br><br>& : membre de la même famille, document correspondant |  |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |   |   |  |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**